

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-174280

(43)Date of publication of application : 31.07.1987

(51)Int.Cl.

C09D 7/12

C08K 5/05

(21)Application number : 61-014691

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1986

(72)Inventor : KONZE HIROAKI  
UENAKA SHOZO

## (54) THERMOSETTING COATING COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent the cratering of a coating and to improve in discoloration of a coating,by incorporating a specified compound into a thermosetting coating composition.

**CONSTITUTION:** A thermosetting coating composition containing 0.05W3wt% of at least one compound selected from among cyclohexanediol, cyclohexanetriol, dimethyl terephthalate, fluorene and its derivatives, 2,3-dimethylnaphthalene, 1,2,4,5-tetramethylbenzene, dimethylpropanediol, succinic anhydride, hydrogenated bisphenol A, and dimedone and its derivatives. If the amount of the above-mentioned compound is less than 0.05wt%, it is difficult to obtain a desired effect of preventing the cratering while if above 3wt%, the properties of a coating, such as water resistance and solvent resistance, will be inferior, neither of which is desirable.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-174280

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 09 D 7/12  
C 08 K 5/05

識別記号

P S L  
K A N

庁内整理番号

6845-4J  
6845-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化型塗料組成物

⑯ 特 願 昭61-14691

⑰ 出 願 昭61(1986)1月28日

⑱ 発 明 者 紺 世 博 昭 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内

⑲ 発 明 者 上 中 章 三 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内

⑳ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱硬化型塗料組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、テレフタル酸ジメチル、フルオレン及びフルオレン誘導体、2,3-ジメチルナフタレン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、ジメチルプロパジオール、無水コハク酸、水素化ビスフェノールA並びにジメドン及びジメドン誘導体の群から選ばれた少なくとも一種を0.05〜3重量%含むことを特徴とする熱硬化型塗料組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は熱硬化型塗料組成物に関し、特に塗膜の「ワキ」や仕上り外観を改良し、更に黄変のない塗膜を得ることができる熱硬化型塗料組成物に関する。

従来技術

塗料硬化過程に於いて、塗料組成物中に存在する空気、揮発成分、更には熱硬化型塗料の場合、硬化反応により生成する揮発成分などが塗膜に「ワキ」を発生させることは公知のことであり、かかる「ワキ」発生を防止する手段として、例えば特公昭52-41769号公報によれば、塗膜の「ワキ」を防止する為に、ベンゾインを含有すると効果がある旨記載されている。しかしながら塗料組成中に、ベンゾインを含有させると塗膜が黄変する為、淡彩色及びクリヤーの塗料に適用することは實際上不可能である。

発明が解決しようとする問題点

前記したように、塗膜の「ワキ」の発生を防止するためにベンゾインを塗料中に配合させると「ワキ」発生の防止には効果が認められるものの、加熱溶融時に塗膜が黄褐色に変色して、塗膜が黄変し、特にクリヤー塗料が淡彩色塗料にはベンゾインを使用できないという問題があった。従って、本発明はかかる従来技術の問題を解決して塗膜の

「ワキ」の発生を防止すると共に塗膜の変色も起さない熱硬化型塗料組成物を提供することを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段

本発明に従えば、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサントリオール、テレフタル酸ジメチル、フルオレン及びフルオレン誘導体、2,3-ジメチルナフタレン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、ジメチルプロパンジオール、無水コハク酸、水素化ビスフェノールA並びにジメドン及びジメドン誘導体の群から選ばれた少なくとも一種を0.05～3重量%含むことを特徴とする熱硬化型塗料組成物が提供される。

#### 発明の構成及びその作用の説明

本発明に従えば、前記した如く、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサントリオール、テレフタル酸ジメチル、フルオレン及びフルオレン誘導体（例えばシクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,2,4-トリオール、9-フルオレニルアルコール）、2,3-ジメチルナフタレン、

1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、ジメチルプロパンジオール、無水コハク酸、水素化ビスフェノールA並びに／又はジメドン及びジメドン誘導体（例えば2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジメドンモノオキシム）などの添加剤を塗料組成物中に0.05～3重量%、好ましくは0.1～3重量%配合することにより、塗料の加熱溶融時に変色を起すことなく、従って塗膜に黄変などの変色を起すことのない塗料組成物を得ることができる。しかも、これらの化合物を塗料組成物中に配合すると塗料の加熱溶融時に低粘度溶融物となるためか揮散成分などの逸散が容易になり、塗膜への「ワキ」の発生がなくなる。更に、本発明によれば溶融時に粘度が低下するためか、塗膜の仕上がり外観も著しく向上する。これらの化合物は塗料組成物に0.05～3重量%の量で配合するが、この配合量が0.05重量%未満の時は所望の「ワキ」発生防止効果が得られにくいので好ましくなく、逆に3重量%を超えると、耐水性、耐溶剤性等の塗膜性能が劣るので好ましくない。

これらの化合物は塗料組成物中に任意の方法で配合することができ、例えば塗料製造時に他の配合剤と一緒に添加したり、有機溶剤などの媒質に分散させて添加したり、或いは塗料用樹脂の精製時に添加したりすることができる。

なお、本発明の塗料組成物には前記した化合物のほかに、前記特公昭52-41769号公報に記載のベンゾインを変色に支障のない範囲で少量（例えば0.5重量%以下の量）配合することもでき、かくすることによってベンゾインは塗料用の各原料と一緒に溶剤型または粉体塗料として混合する前に配合するのが簡便である。

本発明の塗料組成物に配合することができる塗料樹脂の種類には特に限定はなく、従来一般的に使用されている塗料樹脂、例えばエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等を従来汎用されている配合量の範囲でそのまま使用することができる。

本発明の塗料には、従来の塗料に一般的に配合される添加剤、例えばウレタン、メラミン、ポリ

アミン、多価カルボン酸等の硬化剤、その他必要ならば硬化促進剤、顔料、染料、光輝剤、帯電防止剤、表面調整剤などを配合することができ、特にクリアー塗料及び淡彩色塗料の配合に好適である。なお、顔料には、特に限定はないが、例えば青色系顔料（例えば、銅フタロシアニン等）、白色系顔料（例えば、酸化チタン等）などを好んで用いることができる。

本発明の熱硬化型塗料組成物は従来の塗料と何等変ることなく実施することができ、例えば従来公知の溶剤型塗料、粉体塗料、水性塗料として実施できる。その配合例を例示すると、

(1) アルキド樹脂が40～90部、メラミン樹脂が60～10部、酸化チタンが10～70部、表面調整剤が1部、上記化合物が1部から成る溶剤型アルキド塗料をサンドグラインドミルにて分散し均一な塗料とする。

(2) アクリル樹脂が10～95部、ジカルボン酸が30～5部、表面調整剤が1部、上記化合物が1部から成る配合物をスーパーミキサー等で乾式混合

し、次いで、エクストルニーダー、ホットロール等で溶融混合した後、冷却して、粉碎機で粉碎することによって粉体塗料とする。

(3) 水性アクリル樹脂が45～95部、メラミン樹脂が55～5部、酸化チタンが10～70部、表面調整剤が1部、上記化合物が1部から成る水性アクリル塗料をサンドグラインドミル等にて分散し均一な塗料とする。

#### 実施例

以下、実施例に従って本発明を説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお、以下の例において「部」は重量部を表す。

#### 実施例1～10及び比較例1～2

アクリル樹脂\*1 82部、1,10-デカンジカルボン酸16部、モダフロー（モンサント社製流れ調整剤）1部、チヌビン 328（チバガイギー社製紫外線吸収剤）1部並びに下記第1表に示す種類及び配合量（部）の添加剤を配合して粉体クリヤー塗料を調製した。

この粉体塗料をSPC-1鋼板にリン酸亜鉛処理、電着塗膜、中塗塗膜及び白色上塗塗膜を順次施したテストピースに塗装し、150℃で30分間焼付けて膜厚100μmの塗膜を得た。

\*1：グリシジルメタクリレート20部、メチルメタクリレート30部、ブチルメタクリレート20部及びスチレン30部を溶液重合法にて重合した後、減圧下で溶剤を除去し粉碎したアクリル樹脂を使用。

得られた塗膜を以下の方法で評価試験し、結果を第1表に示した。なお、目視判定の試験については以下の如く評価した。

○…良好

△…やや良好

×…不良

(1) 黄変性：膜厚100μmにおける塗膜の黄変を目視及び色差計（スガ試験機製）Δbを用いて測定した。

(2) ワキ限界膜厚：連続的に膜厚が異なるように塗料を塗布し、焼付後、ワキの発生していない

最大膜厚を評価した。

(3) ゴバン目密着：JIS-K-5400 6.15法にて試験。100個のマス目の上にセロハンテープを圧着後、テープを剥離し、試験片上の残存マス目を数える。100/100は剥離なしを示す。

(4) 耐湿性：背面及び周囲をシールした試験片を50℃、98%RH耐湿試験機に240時間放置し、ブリストカー、ツヤびけを評価する。

(5) 耐溶剤性：キシロールを含ませたガーゼを、塗膜上で10回往復させた後、塗膜のツヤびけ、傷跡を評価する。

(6) ウェザオメーターテスト：JIS-K-5400 9.2法にて試験。サンシャイン型ウェザオメーター（スガ試験機製）3000時間試験する。

（以下余白）

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
添 加 剤	1,4-シクロヘキサ ジオール	1	-	-	-	-	-
	テレフタル酸ジメチル	-	1	-	-	-	-
	フルオレン	-	-	1	-	-	-
	2,3-ジメチル ナフタリン	-	-	-	1	-	-
	1,2,4,5-テトラ メチルベンゼン	-	-	-	-	1	-
	ジメドン	-	-	-	-	-	1
	ベンゾイン	-	-	-	-	-	-
黄 変 性	目 視	○	○	○	○	○	○
	添加剤なしとのΔb	0	0	0	0	0	0
	ワキ限界膜厚(μ)	200 μ	200 μ	160 μ	160 μ	160 μ	170 μ
	ゴバン目密着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	耐 湿 性	○	○	○	○	○	○
	耐 溶 剤 性	○	○	○	○	○	○
	ウェザオメーター (3,000hr 後)						
	色 差	1.4	1.6	1.8	1.8	1.4	1.8
	ゴバン目密着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	外 観	○	○	○	○	○	○

第 1 表 (つづき)

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
添 加 剤	1,4-シクロヘキサ ジオール	1	1	-	1	-	-
	テレフタル酸ジメチル	-	-	1	-	-	-
	フルオレン	0.3	-	-	-	-	-
	2,3-ジメチル ナフタリン	-	0.3	-	-	-	-
	1,2,4,5-テトラ メチルベンゼン	-	-	-	-	-	-
	ジメドン	-	-	-	-	-	-
	ベンゾイン	-	-	0.3	0.3	-	1
黄 変 性	目 視	○	○	Δ~○	Δ~○	○	×
	添加剤なしとのΔb	0	0	0.5	0.5	-	3.1
	ワキ限界膜厚(μ)	200 μ	200 μ	200 μ	200 μ	40 μ 以下	200 μ
	ゴバン目密着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	耐 湿 性	○	○	○	○	○	○
	耐 溶 剤 性	○	○	○	○	○	○
	ウェザオメーター (3,000hr 後)						
	色 差	1.6	1.8	1.4	1.5	2.3	1.9
	ゴバン目密着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	外 観	○	○	○	○	○	○

## 実施例11~14及び比較例3~4

以下の原料から調製した水酸基価80及び酸化10  
のアルキド樹脂45部、

140℃で30分間焼付けて膜厚40 $\mu$ mの塗膜を得た。  
得られた塗膜を前記方法で評価し結果を第2表に  
示した。

(以下余白)

成 分	部
無水フタル酸	21.05
イソフタル酸	23.61
トリメチロールプロパン	16.80
ネオペンチルグリコール	6.21
エチレングリコール	3.83
ヤシ油	18.44
カージュラーE	10.59

メラミン(三井東圧製ユーパン20SE60)13部、  
酸化チタン(石原産業製タイベークCR-97)  
35部並びに以下の第2表に示す種類及び量(部)  
の添加剤2部を配合して溶剤系ソリット塗料(白)  
を調製した。

この塗料をSPC-1鋼板にリン酸亜鉛処理、電着  
塗膜及び中塗塗膜を施したテストピースに塗装し、

第 2 表

例 No	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 3	比較例 4
添 加 剤	1,4-シクロヘキサ ジオール	2	-	-	-	-
	テレフタル酸ジメチル	-	2	-	-	-
	2,3-ジメチル ナフタリン	-	-	2	-	-
	ジメドン	-	-	2	-	-
	ベンゾイン	-	-	-	2	-
黄 変 性	目 視	○	○	○	○	×
	添加剤なしとの $\Delta E$	0	0	0	0	3.0
ワキ限界膜厚( $\mu$ )		60 $\mu$	60 $\mu$	50 $\mu$	50 $\mu$	60 $\mu$
ゴバン目密着		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐 湿 性		○	○	○	○	○
耐 溶 剤 性		○	○	○	○	○
ウェザオメーター (3000hr後)						
色 差		1.9	1.7	1.8	1.7	2.0
ゴバン目密着		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
外 観		○	○	○	○	○

発明の効果

本発明に従った熱硬化型塗料組成物は、熱硬化型クリアー塗料及び淡彩色塗料において、「ワキ」がなく且つ仕上り良好及び黄変のない優れた塗膜を得ることができ、また仕上り外観（特に平滑性）も極めて良好である。

## 特許出願人

日本ペイント株式会社

## 特許出願代理人

弁理士	青	木	朗
弁理士	西	館	和之
弁理士	石	田	敬
弁理士	山	口	昭之
弁理士	西	山	雅也